

DERWENT-ACC-NO: 1987-318687

DERWENT-WEEK: 198745

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cyanine dye esp. for laser recording - is 1-methylene
5-chloro-3, 3,-di:methyl
-2-(indoline-di:yl-heptatreienyl) indolinium
salt

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0072073 (March 28, 1986) , 1986JP-0125110 (May 29, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 62227958 A	October 6, 1987	N/A
006 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 62227958A	N/A	1986JP-0072073
March 28, 1986		

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B023/08 , G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62227958A

BASIC-ABSTRACT:

The dye is of formula (I). R1 = H, Cl, Br or -NO2, R2 = CH3, (CH2)_nOR3 (n = 2 or 3) and R3 = H or acetyl, provided that when R1 = Cl, then R2 = - (CH2)_nOR3) and X(-) = acidic anion.

The cyanine dye is prepd. in 2 steps by reacting 1,2,3,3-tetramethyl-5-chloroindolenium salt with 1-an ilino-5-anilinopentane -1,3-diene hydrochloride substantially in equiv . mol. ratio to synthesise 2-(6'-acetoanilino hexa -1',3',5'-triethyl)-1,3,3 -trimethyl-5-chloroindo-
lenium cpd. and then reacting the indolenium cpd. formed in the 1st step with

an indolenium deriv. in equiv. mol. ratio. The 1st and second reactions are carried out in acetic anhydride contg. Na acetate for improving the reaction rates or an alcohol blended with Na acetate or triethylamine or piperidine for improving the reaction rates at 70-120 deg.C for 0.5-5.0 hrs.

USE/ADVANTAGE - The cyanine dye has wavelength of amx absorption within near I.R. region, high chemical stability and high solubility to various organic solvents. It is usable as a laser recording medium, photographic material for copying and printing, sensitiser dye for photographic material or photographic Ag salt or as optical filter, display material or paint.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CYANINE DYE LASER RECORD METHYLENE CHLORO DI METHYL
INDOLINE DI YL
INDOLINIUM SALT

ADDL-INDEXING-TERMS:
INDOLINE HEPTA TRI ENYL HEPTATRIENE YL

DERWENT-CLASS: E23 G06 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: E25-B; G02-A03A; G06-C06; G06-D07; G06-F05; G06-H07A;
L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B; W04-C01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

D014 D016 D019 D022 D029 D601 D602 H1 H181 H2
H201 H341 H401 H481 H602 H603 H641 H642 H7 H720
H725 J011 J271 K0 L7 L721 M1 M126 M134 M210
M211 M240 M262 M273 M281 M282 M283 M312 M313 M315
M321 M332 M342 M383 M391 M412 M512 M520 M530 M540
M781 M903 M904 Q332 Q341 Q343 Q454 R043 W003 W030
W323 W336

Markush Compounds

198745-E4301-U

Registry Numbers

87140 1286M

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-136054

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1987-238324

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-227958

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月6日

C 09 B 23/08

8217-4H

B 41 M 5/26

Y-7447-2H

G 11 B 7/24

A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 シアニン色素

⑯ 特 願 昭61-72073

⑰ 出 願 昭61(1986)3月28日

⑱ 発 明 者 日 下 田 茂 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社内リコー内

⑲ 発 明 者 鈴 木 愛 美 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社内リコー内

⑳ 発 明 者 塩 島 勲 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社内リコー内

㉑ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

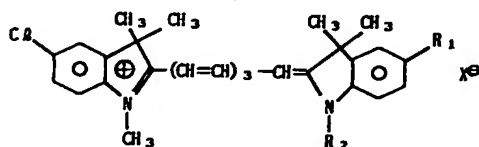
明 細 書

1. 発明の名称

シアニン色素

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(式中、 R_1 は水素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基を表わし、 R_2 は、 CH_3 、 $(CH_2)_nOR_3$ を表わし、 n は2又は3を表わし、 R_3 は水素原子、アセチル基を表わし、 X^{\ominus} は酸陰イオンを表わす。但し、 R_1 が塩素原子のとき、 R_2 は $(CH_2)_nOR_3$ である。)

で表わされるシアニン色素。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、近赤外領域に極大吸収波長を有する新規なシアニン色素に関し、さらに詳しくは、レ

ーザービームにより直接記録し、反射光の変化によって情報再生を行なう光学的情報記録媒体の材料として特に有用な色素に関する。

〔従来技術〕

従来より、シアニン色素の薄膜を記録層として適用した光学的情報記録媒体は知られている(例えば、特開昭59-85791号公報)。このシアニン色素を用いる記録媒体は、その吸光係数が、他の近赤外領域に吸収を示す色素に比較して特に大きな値をもつため、感度(記録再生)およびS/Nが高く、しかも保存性の高い光学的情報記録媒体である。また、この記録媒体は、基本的には基版上にシアニン色素を含む薄膜を蒸着、塗布などの種々の方法を用いて形成することができ、とりわけ塗布による薄膜形成は他の方法に比較して工業的に有利な方法であるといえるが、シアニン色素を有機溶剤に溶解させて溶液とする工程を必要とする。しかしながら、従来公知のシアニン色素は有機溶剤に対する溶解性が低く、また安定性に欠けるため溶解工程におけるシアニン色素の分散性及び安定

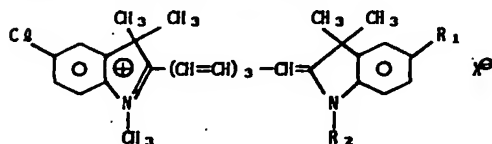
性が悪くなり、これを塗布した記録媒体は記録の再生性あるいは保存性が不十分なものであった。

【目 的】

本発明は、近赤外領域に極大吸収波長を有すると共に化学的安定性及び各種有機溶剤への溶解性に優れた新規なシアニン色素を提供することを目的とする。

【構 成】

本発明によれば、一般式(1)

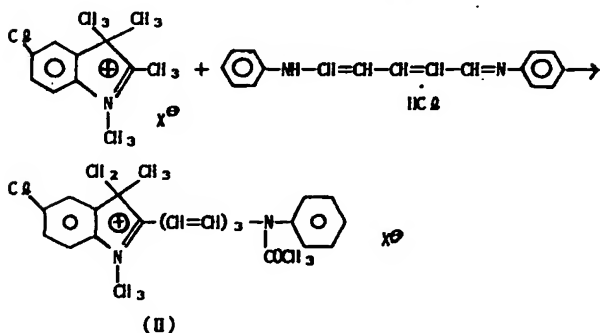


(式中、 R_1 は水素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基を表わし、 R_2 は、 CH_3 、 $(CH_2)_nOR_3$ を表わし、 n は2又は3を表わし、 R_3 は水素原子、アセチル基を表わし、 X^\ominus は酸陰イオンを表わす。但し、 R_1 が塩素原子のとき、 R_2 は $-(CH_2)_nOR_3$ である。)

で表わされるシアニン色素が提供される。

ディスプレイ材料、塗料などの材料としても有効に利用できる。

本発明のシアニン色素は、従来この分野で知られている各種の製造法を応用することによって合成することができるが、本発明のシアニン色素は、左右のインドレニンの構造が異なった非対称型の色素であるので、2工程の反応で合成する。第1工程は、下式に示すように1,2,3,3-テトラメチル-5-クロロインドレニウム塩と1-アニリノ-5-アニリノベンター-1,3-ジエン塩酸塩を等モル比で反応させて、2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウム塩(II)を合成する。

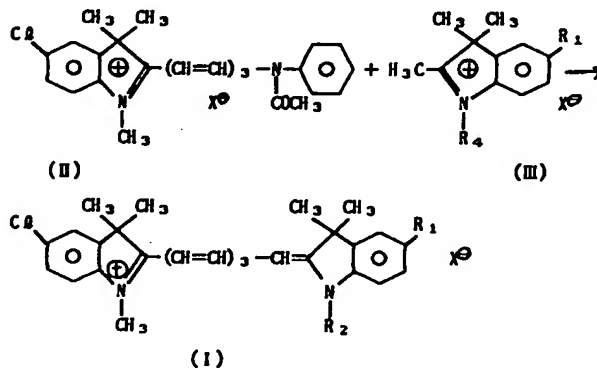


上記一般式(1)における酸陰イオンとしては、ハロゲン、アルキル硫酸塩、アリールスルフォニル基、パークロレート、テトラフルオロボレート等が挙げられる。

本発明の前記一般式(1)で示されるシアニン色素は、近赤外領域に極大波長吸収を有するものであり、また化学的に安定な物質である上、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸 n -ブチルなどのエステル類、更にクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミドなどの各種有機溶剤及びこれらの混合溶媒に溶解する。

したがって、本発明のシアニン色素は、レーザービームによる記録再生用媒体として使用できる利点を有するほか、複写及び印刷用の感光体、または感光体の増感色素として、また、顕微鏡写の増感色素として利用でき、更に光学フィルター、

第2工程は、次の反応式に示すように、第1工程で合成した中間体(II)と一般式(III)で示されるインドレニウム塩誘導体を等モル比で反応させることにより、製造される。



(式中、 R_1 は水素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基を表わし、 R_2 は CH_3 、 $(CH_2)_nOR_3$ を表わし、 R_3 は水素原子、アセチル基を表わし、 R_4 は、 CH_3 、 $(CH_2)_nOH$ を表わし、 n は2または3を表わし、 X^\ominus は酸陰イオンを表わす。但し、 R_1 が塩素原子のとき、 R_2 及び R_4 が $(CH_2)_nOR_3$ 又は $(CH_2)_nOH$ である。)

上記二工程は共に、反応溶媒として無水酢酸、

アルコール類を使用して70~120℃で0.5~5.0時間反応させる。また、溶媒が無水酢酸のときは、酢酸ナトリウムを、またアルコール類のときは、酢酸ナトリウム又は第3級アミン、例えば、トリエチルアミン、ピペラジンなどの弱塩基を加えることにより、反応速度を促進することができる。

上記一般式(I)中、R₃がアセチル基のシアニン色素は、中間体(II)とR₄がヒドメキシアルキル基であるインドレニウム塩誘導体(III)とを反応させるときに、反応溶媒として無水酢酸を使用することにより、合成することができる。既に、無水酢酸中で反応すると、シアニン色素が形成されると同時にヒドロキシアルキル基もアセチル化される。

原料の1,2,3,3-テトラメチル-5-クロロインドレニウム塩は例えば市販品を精製したものが用いられる。その他のインドレニウム塩誘導体(III)は、例えば、下記に記述するような方法で合成することができる。フェニルヒドラジン又は置換フェニルヒドラジン誘導体の塩酸塩と3-メチル-2-

ブタノンをエタノール溶液中、硫酸酸性下で煮沸還流させて、2,3,3-トリメチルインドレニウム誘導体を合成する。次にその誘導体とヨウ化メチル、2-ブロモエタノール又は3-ブロモ-1-プロパノールとを70~120℃で0.5~5.0時間反応することにより、R₄がメチル基又はヒドロキシアルキル基である2,3,3-トリメチルインドレニウム塩誘導体を合成することができる。

また、1-アニリノ-5-アニリノペンタン-1,3-ジエン塩酸塩は、尾形等の文献(Bull. Instg. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 13, P511. (1934)を参照)の実験例を参考にして合成することができる。

本発明のシアニン色素を使用して光学的情報記録媒体を作成するには、シアニン色素を上記溶剤または混合溶剤に溶解し、その溶液を基版上に塗布して、シアニン色素を含む薄膜を形成する。基版材料の材質としては、ガラス、石英、セラミック、プラスチック、紙、板状または箔状の金属などの一般に使用されている記録材料の支持体でよい。また、塗布の方法としては、スプレー、ロー

ラーコーティング、ディッピングおよびスピニングなどの慣用のコーティング方法を用いることができる。

〔効 果〕

本発明で得られる前記一般式(I)で示される新規なシアニン色素は、近赤外領域に極大波長を有すると共に化学的安定性及び各種有機溶剤への溶解性に優れたものである。

したがって、本発明のシアニン色素は、レーザービームによる記録再生用媒体として使用できる利点を有するほか、複写及び印刷用の感光体、または感光体の増感色素として、また銀塩写真の増感色素として利用でき、更に光学フィルター、ディスプレイ材料、塗料などの材料としても有効に利用できるものである。

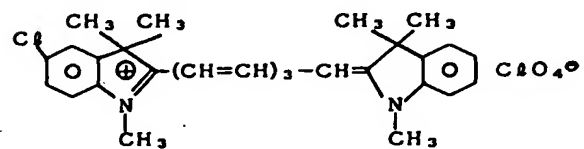
〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

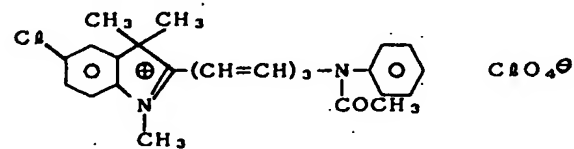
(1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1',3',3'-トリメチルインド-2:2'-ヘプタメチン

シアニンパークロレート



の製造]

原料の1つである2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート



は次のように合成した。

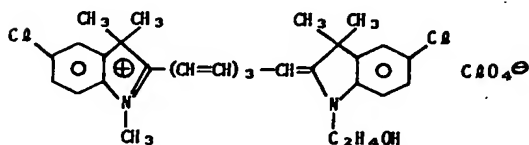
1,2,3,3-テトラメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート 29.6g、1-アニリノ-5-アニリノペンタン-1,3-ジエン塩酸塩(融点137~139℃)29.6g、酢酸ナトリウム8.2gと無水酢酸250ccを110℃で3時間反応させた。冷却後、析出した結果を濾取し結晶を水洗後、メタノール、クロロホ

ルム又はアセトンで数回洗浄した。収量18.3g、融点163~165℃。

上記で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1,3,5-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート4.6g、1,2,3,3-テトラメチルインドレニウムパークロレート(融点203~204℃)2.7g、酢酸ナトリウム0.82gとn-ブタノール50ccを90~100℃で1.5時間反応させた。冷却後、析出した結晶をメタノールで数回再結晶した。収量2.7g、融点231~231.5℃、エタノール中の極大吸収波長748nm。

実施例2

(1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1'-β-ヒドロキシエチル-3',3'-ジメチル-5-クロロインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート

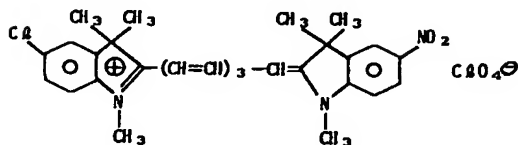


の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート4.19g、1-γ-ヒドロキシプロピル-2,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート(融点140.5~142℃)3.27g、酢酸ナトリウム0.76gとn-ブタノール50ccを90~100℃で1.5時間反応させた。冷却後、析出した結晶をメタノールで数回再結晶した。収量1.1g、融点211~211.5℃、エタノール中の極大吸収波長749nm。

実施例4

(1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1',3'-トリメチル-5-ニトロインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



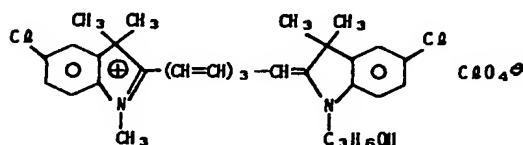
の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート3.3g、1-β-ヒドロキシエチル-2,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムブロマイド(融点215℃)2.3g、酢酸ナトリウム0.71gとn-ブタノール50ccを90~100℃で1.5時間反応させた。冷却後、析出した結晶を水洗後メタノールで数回結晶した。収量1.9g、融点210~211.5℃、エタノール中の極大吸収波長750nm。

実施例3

(1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1'-γ-ヒドロキシプロピル-3',3'-ジメチル-5-クロロインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート

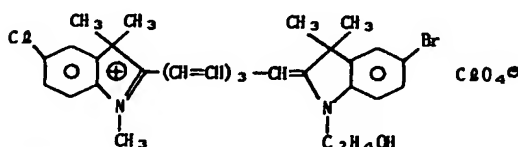


の製造]

-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート4.5g、1,2,3,3-テトラメチル-5-ニトロインドレニウムアイオダイド3.5g、酢酸ナトリウム0.98gとn-ブタノール50ccを(融点203~204℃)90~110℃で1.5時間反応させた。冷却後析出した結晶を熱メタノールで洗浄した。結晶を1,2-ジクロロエタンに加熱溶解後、冷エタノールに滴下して再沈した。収量1.7g、融点236~237℃、エタノール中の極大吸収波長660nm、760nm。

実施例5

(1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1'-β-ヒドロキシエチル-3',3'-ジメチル-5-ブロモインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



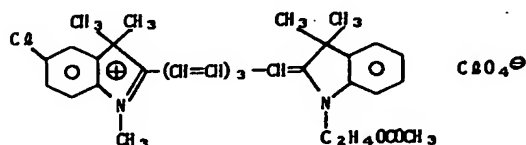
の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ

-1', 3', 5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート4.5g、1-β-ヒドロキシエチル-2,3,3-トリメチル-5-ブロモインドレニウムパークロレート(融点208~209℃)3.8g、酢酸ナトリウム0.98gとn-ブタノール50ccを90~110℃で1.5時間反応させた。冷却後、析出した結晶をメタノールで洗浄した。結晶を1,2-ジクロロエタンに加熱溶解後、冷エタノールに滴下して、再沈した。収量2.1g、融点233~234℃、エタノール中の極大吸収波長749nm。

実施例6

(1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1'-β-アセトオキシエチル-3',3'-ジメチルインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



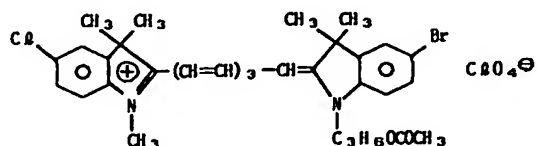
の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノ)ヘキサ

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート4.5g、1-β-ヒドロキシエチル-2,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムブロマイド3.2g、酢酸ナトリウム0.98gを無水酢酸40ccを90~112℃で1時間反応させた。冷却後氷水に注ぎ、暫く攪拌した後、結晶を濾過した。エタノール100ccを加えて1時間加熱攪拌した。結晶を濾取し、メタノールで再結晶した。収量1.0g、融点208.5~210℃、エタノール中の極大吸収波長748nm。

実施例8

1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1'-γ-アセトオキシプロピル-3',3'-ジメチル-5-ブロモインドレニウムパークロレート

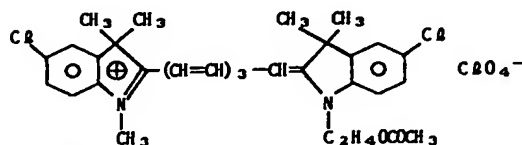


の製造]

サ-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート4.0g、1-β-ヒドロキシエチル-2,3,3-トリメチルインドレニウムブロマイド(融点198~199℃)2.6g、酢酸ナトリウム0.85gと無水酢酸40ccを90~110℃で1時間反応させた。冷却後氷水に注ぎ、暫く攪拌した後、上澄み液をデカンテーションで除去した。残渣物にエタノール100ccを加えて、1時間加熱攪拌した。結晶を濾取し、メタノールで再結晶した。収量0.9g、融点203.5~205.5℃、エタノール中の極大吸収波長746nm。

実施例7

(1,3,3-トリメチル-5-クロロインド-1'-β-アセトオキシエチル-3',3'-ジメチル-5-クロロインド-2:2'-ヘプタメチンシアニンパークロレート



の製造]

実施例1で得た2-(6'-アセトアニリノヘキサ-1',3',5'-トリエニル)-1,3,3-トリメチル-5-クロロインドレニウムパークロレート4.5g、1-γ-ヒドメキシプロピル-2,3,3-トリメチル-5-ブロモインドレニウムパークロレート4.1g(142.5~144℃)、酢酸ナトリウム0.98gと無水酢酸40ccを90~110℃で1時間反応した。冷却後氷水に注ぎ、暫く攪拌した後、結晶を濾過した。エタノール100ccを加えて1時間加熱攪拌した。結晶を濾取しメタノールで再結晶した。収量1.6g、融点112~114℃、エタノール中の極大吸収波長747nm。

次に本発明のシアニン色素が光学的情報記録媒体の材料として優れていることを具体的に示すため、以下に応用例を説明する。

応用例1

実施例1のシアニン色素をメタノールに溶解して1重量%の溶液とした。その溶液をアクリル基版上にスピナー塗布させて、乾燥させて厚さ450Åの記録層を得た。

これらの記録媒体に波長790nmの半導体レーザ

手 続 補 正 書

昭和61年8月5日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第72073号

2. 発明の名称

シアニン色素

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 (674) 株式会社 リ コ ー

代表者 浜 田 広

4. 代 理 人 〒151

住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西脇ビル113号

氏 名 (7450) 弁理士 池 畑 敏 明

電話 (370) 2533 番

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

ーを用い、ビーム径 $1.54\mu\text{m}$ に線速 1.2m/sec で 0.7MHz の信号を記録した。この記録部に微弱なレーザ光をあて信号を再生したところ、C/Nの初期値 56dB であった。次にこの記録媒体を 70°C のオーブン中で40日間放置した後、再び信号を再生したところ、C/N値は 49dB であった。

応用例2

実施例3のシアニン色素をエタノールに溶解し、以降は応用例1と同様に実験した。C/Nの初期値は 55dB 、保存試験後のC/N値は 50dB であった。

応用例3

実施例5のシアニン色素は1,2-ジクロロエタンに溶解して、以降は応用例1と同様に実験した。C/Nの初期値は 55dB 、保存試験後のC/N値は 49dB であった。

以上のように本発明のシアニン色素は、光学的情報記録媒体の材料として従来の色素に比べて大幅に特性が優れ、また工業的に多くの利点を有するものである。

8. 補正の内容

本願明細書中において次の通り補正を行います。

- (1) 第7頁第8行の「ヒドメキシ」を、「ヒドロキシ」に訂正します。
- (2) 第8頁第9行の「-アニリノベンタソー」を、「-アニリノベンター」に訂正します。
- (3) 第14頁第10行の「吸収波長 660nm 、 760nm 。」を、「吸収波長 750nm 。」に訂正します。
- (4) 第18頁第11行の「 $112\sim 114^\circ\text{C}$ 」を、「 $212\sim 214^\circ\text{C}$ 」に訂正します。